

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/022374

International filing date: 06 December 2005 (06.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-370739
Filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2006 (17.02.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年12月22日

出願番号 Application Number: 特願2004-370739

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

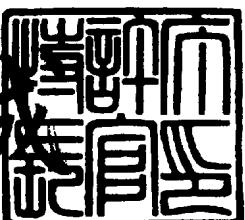
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出願人 Applicant(s): 宇部興産株式会社

2006年 2月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 鳴 誓



【書類名】 特許願
【整理番号】 YY101291
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F136/06
C08F279/02
C08L 47/00

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化
学工場内

【氏名】 岡本 尚美

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化
学工場内

【氏名】 石口 康治

【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度30～42で且つ分子量分布（重量平均分子量（M_w）／数平均分子量（M_n））が2.5～3.8のハイシスポリブタジエン20～99重量部、(B) コバルト系以外の触媒で合成されたムーニー粘度30～70のハイシスポリブタジエン80～1重量部であり、(A)+(B)のベースポリマー100重量部に対し、共架橋剤を10～50重量部を配合してなることを特徴とするゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 2】

(A) のハイシスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度（T_{c p}）とムーニー粘度（M_L）の比（T_{c p}／M_L）が2.0～5.0であり、且シス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする請求項1に記載のゴルフボール用ゴム用組成物。

【請求項 3】

(A) のハイシスポリブタジエンの重量平均分子量（M_w）が40万～54万、数平均分子量（M_n）が10万～25万であることを特徴とする請求項1～2に記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項 4】

(B) のハイシスポリブタジエンの合成触媒がニッケル系或いはネオジウム系であり、且シス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする請求項1～3に記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた特性を有するゴルフボール用ゴム組成物に関するもので、タイヤにおけるトレッド・サイドウォール等のタイヤ外部部材やカーカス・ベルト・ビード等のタイヤ内部部材および防振ゴム・ベルト・ホース・免震ゴム等の工業用品や紳士靴、婦人靴、スポーツシューズ等の履物などにも用いる事ができる。

【背景技術】

【0002】

ポリブタジエンは、いわゆるミクロ構造として、1,4一位での重合で生成した結合部分（1,4-構造）と1,2一位での重合で生成した結合部分（1,2-構造）とが分子鎖中に共存する。1,4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1,2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

【0003】

重合触媒や重合条件によって、上記のミクロ構造が異なったポリブタジエンが製造されることが知られており、それらの特性によって種々の用途に使用されている。

【0004】

特に、分子量分布が比較的狭く、分子のリニアリティ（線状性）の高いハイシスポリブタジエンは、耐摩耗性、耐発熱性、反発弹性の優れた特性を有する。分子量分布が同程度であるハイシスポリブタジエンのリニアリティの指標としては、 T_{cp}/ML_{1+4} が用いられる。 T_{cp} は、濃厚溶液中の分子の絡合いの程度を示し、 T_{cp}/ML_{1+4} が大きい程、分岐度は小さく線状性は大きい。

【0005】

ゴルフボールは糸巻きとソリッドに分類され、糸巻きボールのソリッドセンターやソリッドボールでは従来ポリブタジエン等の基材ゴムに不飽和カルボン酸金属塩などの不飽和結合を有するモノマーを共架橋剤として配合し、過酸化物および金属酸化物を配合したものが用いられている。

ゴルフボールの基材ゴムとして使用されるポリブタジエンゴムは、一般に高反発性と共に加工性の優れたものが要求されているが、ムーニー粘度を高くすると反発性は向上するが加工性が悪化し、分子量分布を広げると加工性は向上するが反発性が低下するという二律背反の関係にある。

【0006】

加工性と反発性とを両立させることを目的として、ポリブタジエンゴムの改良が試みられ種々の提案がなされている。例えば特開昭63-275356号公報（特許文献1）、特開平2-177973号公報（特許文献2）などには、高ムーニー粘度で分子量分布の広いNi系触媒等で合成されたポリブタジエンゴムが開示されている。特公平6-80123号公報（特許文献3）には、低ムーニー粘度のポリブタジエンゴムと高ムーニー粘度のポリブタジエンゴムをブレンド使用する方法等が開示されている。しかしながら更に高反発性を有し且つ加工性に優れたものが要望されている。

【0007】

また、ゴルフボール用のゴム基材として、シス含量が97%以上のポリブタジエンゴムを錫化合物で変性したものを用いることが、特開平7-268132号公報（特許文献4）に開示されている。

しかしながら、従来のハイシスポリブタジエンに較べて、架橋密度において変わらない、さらに耐久性の改良が望まれるところがあった。

【0008】

また、本発明者らによる特開平2001-40040号公報（特許文献5）には、1,2-含量を適度に含有するポリブタジエンが飛行距離が大きいゴルフボールとして開示されている。

【0009】

- 【特許文献1】特開昭63-275356号公報
- 【特許文献2】特開平2-177973号公報
- 【特許文献3】特公平6-80123号公報
- 【特許文献4】特開平7-268132号公報
- 【特許文献5】特開平2001-40040号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

硬度や高反発性を維持しつつロール加工性に優れたゴルフボールに好適なゴム組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、(A) コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度30～42で且つ分子量分布(重量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n))が2.5～3.8のハイシスポリブタジエン20～99重量部、(B) コバルト系以外の触媒で合成されたムーニー粘度30～70のハイシスポリブタジエン80～1重量部であり、(A)+(B)のベースポリマー100重量部に対し、共架橋剤を10～50重量部を配合してなることを特徴とするゴルフボール用ゴム組成物に関する。

【0012】

また、本発明は、(A)のハイシスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(T_cp)とムーニー粘度(ML)の比(T_cp/ML)が2.0～5.0であり、且つシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする上記のゴルフボール用ゴム用組成物に関する。

【0013】

また、本発明は、(A)のハイシスポリブタジエンの重量平均分子量(M_w)が40万～54万、数平均分子量(M_n)が10万～25万であることを特徴とする上記のゴルフボール用ゴム組成物に関する。

【0014】

また、本発明は、(B)のハイシスポリブタジエンの合成触媒がニッケル系或いはネオジウム系であり、且つシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする上記のゴルフボール用ゴム組成物に関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明におけるゴム組成物は、特定のハイシスポリブタジエン及び共架橋剤で構成されており、適度な硬度で高反発性を維持しつつ加工性に優れたゴルフボールに好適なゴム組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の(A)コバルト系触媒を用いて合成されたムーニー粘度30～42で且つ分子量分布(重量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n))が2.5～3.8のハイシスポリブタジエンを含むベースポリマー100重量部に対し、共架橋剤を10～50重量部を配合してなることを特徴とするゴルフボール用ゴム組成物に関する。

【0017】

また、該ハイシスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(T_cp)とムーニー粘度(ML)の比(T_cp/ML)が2.0～5.0であることが好ましい。

【0018】

該ハイシスポリブタジエンの重量平均分子量(M_w)が40万～54万、数平均分子量(M_n)が10万～25万であることが好ましい。

【0019】

該ハイシスボリブタジエンのシス1.4含有量が95%以上であることが好ましい。

【発明の実施形態】

【0020】

本発明の(A)コバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエンは、下記の特性を有する。

ムーニー粘度は、30~42、好ましくは35~40である。ムーニー粘度が上記範囲より大きいと、ロール加工性が低下し、上記範囲より小さいと反発弾性が低くなる場合があり好ましくない。

【0021】

分子量分布(重量平均分子量(M_w)/数平均分子量(M_n))は、2.5~3.8、好ましくは、2.6~3.5である、より好ましくは2.6~3.2である。分子量分布が上記範囲より大きいと、反発弾性が低下し、上記範囲より小さいとロール加工性が悪くなる場合があり好ましくない。

【0022】

5%トルエン溶液粘度(T_{cp})とムーニー粘度(ML)の比(T_{cp}/ML)が2.0~5.0で好ましくは、2.0~4.0である、より好ましくは2.1~3.5である。

T_{cp}/ML 比が上記範囲より大きいと、素ゴムのコールドフロー性が大きくなり、上記範囲より小さいと反発弾性が低くなり好ましくない。

【0023】

シス1.4含有量が95%以上であることが好ましく、97%以上が特に好ましい。シス1.4含有量が上記以下であると反発弾性が低下するので好ましくない。

【0024】

上記のポリブタジエンは、コバルト系触媒により製造することができる。コバルト系触媒組成物としては、コバルト化合物、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、及び水からなる触媒系をあげることができる。

【0025】

コバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸(エチルヘキサン酸)コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、コバルト塩のピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体などが挙げられる。

【0026】

ハロゲン含有機アルミニウムとしては、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムプロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキプロマイド、アルキルアルミニウムジクロライド等をあげることができる。

【0027】

具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0028】

さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどの有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドの水素化有機アルミニウム化合物も含まれる。これらの有機アルミニウム化合物は、二種類以上併用することができる。

【0029】

ブタジエンモノマー以外にイソブレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペنتаジエン、4-メチルペنتаジエン、2,4-ヘキサジエンなどの共役ジエン、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の非環状モノオレフィン、シクロペنتен、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状モノオレフィン、及び/又はスチレンや α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ジシクロペنتаジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,5-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン等を少量含んでいてもよい。

【0030】

重合方法は、特に制限はなく、1,3-ブタジエンなどの共役ジエン化合物モノマーそのものを重合溶媒とする塊状重合(バルク重合)、又は溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、n-ヘキサン、ブタン、ヘブタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペنتан、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【0031】

中でも、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテンとの混合物などが好適に用いられる。

【0032】

重合温度は-30~150°Cの範囲が好ましく、30~100°Cの範囲が特に好ましい。重合時間は1分~12時間の範囲が好ましく、5分~5時間が特に好ましい。

【0033】

所定時間重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。

【0034】

本発明の(B)コバルト系以外の触媒で合成されたポリブタジエンは、下記の特性を有する。

ムーニー粘度は、30~70、好ましくは30~60である。ムーニー粘度が上記範囲より大きいと、ロール加工性が低下し、上記範囲より小さいと反発弾性が低くなる場合があり好ましくない。

【0035】

シス1,4含有量が95%以上であることが好ましく、97%以上が特に好ましい。シス1,4含有量が上記以下であると反発弾性が低下するので好ましくない。

上記のポリブタジエンはコバルト系以外の触媒により製造することができる。

コバルト系以外の触媒としては、ニッケル系或いはネオジウム系などの触媒をあげることができる。

【0036】

ニッケル系触媒としては、ニッケル化合物-有機アルミニウム化合物からなる触媒系などが挙げられる。

【0037】

ニッケル化合物としては、ナフテン酸ニッケル、ギ酸ニッケル、オクチル酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、クエン酸ニッケル、安息香酸ニッケル、トルイル酸ニッケルなどの有機酸塩、ニッケルアセチルアセトナートなどの有機錯化合物、アルキルベンゼンスルホン酸ニッケル、ニッケルオキシボレートなどが挙げられる。

【0038】

中でも、オクチル酸ニッケルが好ましい。

【0039】

有機アルミニウム化合物としては、ハロゲン含有アルミニウム化合物、トリアルキルア

ルミニウム化合物及びそれらを水と反応させることによって得られるアルミニオキサン化合物などが挙げられる。

【0040】

ハロゲン含有アルミニウム化合物として、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムプロマイドなどのジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキプロマイドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジクロライド、アルキルアルミニウムジプロマイドなどのアルキルアルミニウムジハライド等が挙げられる。

【0041】

具体的化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライドなどが挙げられる。

【0042】

トリアルキルアルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。

アルミニオキサン化合物としては、上記のハロゲン含有アルミニウム、トリアルキルアルミニウムを水と反応させて得られるアルミニオキサンが挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は、単独で用いてもよく、いくつかを組み合わせて用いてもよい。

【0043】

ネオジウム系触媒として、ネオジウム化合物、有機アルミニウム化合物、及び水からなる触媒系などを挙げることができる。

【0044】

ネオジウム化合物としては、塩化物、臭化物、硝酸塩、バーサチック酸（シェル化学の商品名であって、カルボキシル基が主に3級炭素原子に結合しているカルボン酸）塩、オクチル酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩、酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、マロン酸塩等の脂肪酸塩や、モノアセチルアセトネート、ビスマセチルアセトネート、トリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステル錯体、ハロゲン化物のトリアリールフオスフィン錯体、トリアルキルフオスフィン錯体、ピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、ジエチルエーテル錯体やテトラヒドロフラン錯体、ジオキサン錯体などのエーテル錯体、もしくはエチルアルコール錯体などが挙げられる。

【0045】

中でも、バーサチック酸塩、オクチル酸塩、ナフテン酸塩、トリフルオロ酢酸塩などの脂肪酸塩が好ましい。

【0046】

有機アルミニウム化合物としては、ハロゲン含有アルミニウム化合物、アルキルアルミニウム水素化物、トリアルキルアルミニウム、及び上記化合物と水との反応生成物などが挙げられる。

【0047】

ハロゲン含有アルミニウム化合物として、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムプロマイドなどのジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキプロマイドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジクロライド、アルキルアルミニウムジプロマイドなどのアルキルアルミニウムジハライド等が挙げられる。

【0048】

具体的化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライ

ド、ジフェニルアルミニウムモノクロライドなどが挙げられる。

【0049】

アルキルアルミニウム水素化物として、ジアルキルアルミニウムハイドライド、アルキルアルミニウムセスキハイドライド、アルキルアルミニウムジハイドライド等が挙げられる。

【0050】

具体的化合物としては、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、ジシクロヘキシルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

【0051】

トリアルキルアルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。

【0052】

有機アルミニウム化合物と水との反応生成物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドをそれぞれ水と反応させて得られるアルモキサンが挙げられる。

【0053】

上記の有機アルミニウム化合物は単独で用いても良く、2種類以上組み合わせて用いても良い。

【0054】

上記触媒系に、非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を併用してもよい。非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。

【0055】

一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどを挙げることができる。

【0056】

カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリス(置換フェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリス(置換フェニル)カルボニウムカチオンの具体例としては、トリ(トルイル)カルボニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンを挙げることができる。

【0057】

アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロビルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

【0058】

ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0059】

該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。

【0060】

中でも、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（フルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアミニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが好ましい。この中でも特に、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートが好ましい。

【0061】

イオン性化合物は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0062】

本発明のベースポリマーは、上記の（A）ハイシスポリブタジエン20～99重量部および（B）ハイシスポリブタジエン80～1重量部を配合して得られる。好ましくは、（A）30～80重量部および（B）ハイシスポリブタジエン70～20重量部を配合して得られる。

【0063】

本発明のゴルフボール用ゴム組成物は、上記の特性を有するポリブタジエンを含むベースポリマー100重量部に対し、共架橋剤を10～50重量部を配合してなることを特徴とする。

【0064】

ゴム組成物に配合される共架橋剤は、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸の1価または2価の金属塩であることが好ましく、その具体例としては、たとえばジアクリル酸亜鉛、塩基性メタクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛などが挙げられる。これらの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩は、そのままで基材ゴムなどと混合する通常の方法以外に、あらかじめ酸化亜鉛などの金属酸化物を練り混んだゴム組成物中にアクリル酸、メタクリル酸などの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸を添加し練り混んでゴム組成物中で α , β -エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物とを反応させて、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としたものであってもよい。

【0065】

上記共架橋剤の配合量は、基材ゴム100重量部に対して10～50重量部であることが好ましい。共架橋剤の配合量が上記範囲より少ないと架橋が充分に進行せず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐久性も悪くなる。また、共架橋剤の配合量が上記範囲より多くなると、コンプレッションが大きくなりすぎるため打球感が悪くなる。

【0066】

本発明において、ゴム質部分を構成することになるゴム組成物には、上記の共架橋剤以外にも、パーオキサイド類が必須成分として配合されることが好ましい。

【0067】

このパーオキサイド類は、ゴムおよび共架橋剤の架橋、グラフト、重合などの開始剤として作用する。このパーオキサイド類の好適な具体例としては、たとえばジクミルパーオキサイド、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0068】

このパーオキサイド類の配合量は、基材ゴム100重量部に対して0.2～5重量部が好ましい。パーオキサイド類の配合量が上記範囲より少ないと架橋などを充分に進行させることができず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐久性も悪くなる。また、パーオキサイド類の配合量が上記範囲より多くなると、オーバーキュア（過架橋）となって脆くなるため、耐久性が悪くなる。

【0069】

上記ゴム組成物には、共架橋剤がジアクリル酸亜鉛やジメタクリル酸亜鉛の場合に架橋助剤としても作用する酸化亜鉛を配合してもよいし、さらに必要に応じて、硫酸バリウムなどの充填剤、酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛などの添加剤などを配合しても良い。

以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。

【0070】

ミクロ構造は赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス740cm⁻¹、トランス967cm⁻¹、ビニル910cm⁻¹の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

【0071】

分子量(M_w, M_n)は、GPC法: HLC-8220(東ソー社製)で測定し、標準ポリスチレン換算により算出した。

【0072】

トルエン溶液粘度(T_{cp})は、ポリマー2.28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液(JIS Z8809)を用い、キャノンフェンスケ粘度計No.400を使用して、25°Cで測定した。

【0073】

素ゴム、配合物のムーニー粘度(ML₁₊₄、100°C)は、JIS6300に準拠して測定し、配合物ムーニー粘度は比較例1を100として指数で評価した。指数が小さいほど粘度が低く加工性が良好である。

【0074】

ロール加工性は、50°Cの6インチロールに配合物を巻付け、その巻付き状態を目視で観察して判定した。

【0075】

硬度は、JIS-K6253に規定されている測定法に従って、デュロメーター式(タイプD)で測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど硬度が高い。

【0076】

引張強度は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、3号ダンベルで引張速度500mm/minで測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど引張強度が高く良好である。

【0077】

反発弾性は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、トリプソ式で測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど反撥弾性が大きく良好である。

【0078】

(実施例1~5、比較例1~3)

表1に示すポリブタジエンを用いて、ゴム組成物を製造した。表2に条件及び結果を示した。

【0079】

【表1】

品名	BR700(A)	BR150	BR01(B)	BR51(B)	BR730(B)	CB24(B)
製造メーカー	宇部興産	宇部興産	JSR	JSR	JSR	Bayer
触媒系	Co	Co	Ni	Nd	Nd	Nd
ムーニー粘度	38	43	44	34	56	45
シス1.4含有量(%)	98	97	96	97	98	97
M _w (10 ⁴)	49	54	63	52	73	60
M _n (10 ⁴)	18	20	15	16	22	22
M _w /M _n	2.7	2.7	4.2	3.2	3.3	2.7
5%トルエン溶液粘度	87	75	150	150	290	140
T _{cp} /ML	2.3	1.8	3.4	4.4	5.2	3.1

【0080】

【表 2】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
BR700	70	50	50	50	50			
BR150						100	50	50
BR01	30	50					50	
BR51			50					
BR730				50				
CB24					50			50
配合物ML	92	95	93	105	96	100	101	100
ロール加工性	○	○	○	△	△	×	△	×
硬度(JIS-D)	102	99	98	102	102	100	98	101
引張強度(Mpa)	101	101	101	103	100	100	100	99
反発弾性(%)	103	101	102	103	103	100	98	101

*その他配合剤

アクリル酸亜鉛	30	川口化学社製 アクターZA
ZnO	20	酸化亜鉛
老化防止剤	0.5	大内新興社製 ノクラック NS-5
DCP	2	ジクミルペルオキシド

160°C × 15min プレス加硫

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 低公害性で低燃費性や低発熱性及び低温特性に優れたゴム材料を提供する。

【解決手段】 (A) ムーニー粘度 (ML) が 50 ~ 100 のハイシスポリブタジエン 100 重量部に対し、(B) 粘度比重恒数 (V. G. C) が 0.790 ~ 0.849 の伸展油を 5 ~ 100 重量部含有することを特徴とする油展ポリブタジエン、及び、該 (A) のハイシスポリブタジエンの分子量分布 ((重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn)) が 2.0 ~ 5.0 であることを特徴とする油展ポリブタジエン。

出願人履歴

000000206

20010104

住所変更

山口県宇部市大字小串1978番地の96

宇部興産株式会社